

PAT-NO: JP401199403A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01199403 A  
TITLE:  
PUBN-DATE: August 10, 1989

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
HINATSU, JIYUNJI  
MATSUSHITA, YOSHIFUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
MITSUBISHI ELECTRIC CORP N/A

APPL-NO: JP63104710  
APPL-DATE: April 26, 1988

INT-CL (IPC): H01C007/10

US-CL-CURRENT: , 338/32S

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the highly efficient *Varistor* on which voltage does not increase even in a large current region by a method wherein a resistor consisting of superconducting fine crystal and an insulating layer surrounding the superconducting fine crystal is provided.

CONSTITUTION: The subject *varista* has a resistor consisting of superconducting fine crystals 1 and the insulating layer surrounding the crystals. For example,  $Y<SB>2</SB>O<SB>3</SB>$ ,  $BaCO<SB>3</SB>$  and  $CuO$  are homogeneously mixed at the compounding ratio of 1/4/6 in molar ratio, the mixture is sintered at about  $1000^{\circ}C$  for 3 hours in an oxygen atmosphere, a heat treatment is conducted under the condition of the temperature of about  $600^{\circ}C$  and the period of one hour or more as necessary, the sintered body is pulverized, and the obtained powder is used as the above-mentioned superconducting fine crystal 1 which is indicated by  $YBa<SB>2</SB>$  and  $Cu<SB>3</SB>O<SB>7</SB>$ . The material, with which the insulating layer 2 will be formed, is mixed so as to have the weight ratio of  $0.1 \sim 5\%$  will be obtained against said superconducting fine crystal 1, the obtained mixture is granulated by a spray drier, it is formed into a resistor by sintering after pressing, then an electrode 3 is attached, and the *varistor* is manufactured.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-199403

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 C 7/10

識別記号

ZAA

庁内整理番号

7048-5E

⑬ 公開 平成1年(1989)8月10日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 バリスタ

⑰ 特 願 昭63-104710

⑱ 出 願 昭63(1988)4月26日

優先権主張 ⑲ 昭62(1987)10月23日 ⑳ 日本(J.P.) ㉑ 特願 昭62-268920

⑳ 発 明 者 日 夏 順 次 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
伊丹製作所内㉒ 発 明 者 松 下 嘉 文 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社  
伊丹製作所内

㉓ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉔ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

バリスタ

## 2. 特許請求の範囲

(1) 超電導体微結晶とそのまわりをとりまく絶縁層とからなる抵抗体を有するバリスタ。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子回路のサージ抑制用バリスタおよび電力分野において避雷器に用いられるバリスタに関する。

(従来の技術)

バリスタは電圧-電流特性が非直線的に変化する抵抗素子であり、従来よりSiC、ZnOなどの半導体微結晶を用いたものが知られている。

第2a図は、特公開 55-3801に開示されているZnO系バリスタの焼結粒子の配列例を模式的に示す断面図であり、00は半導体微結晶(ZnO系)、02は境界絶縁層(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、03は電極である。

第2b図は第2a図の部分拡大図であり、境界絶縁層02を介して隣接する半導体微結晶00が示されている。

第2a図において、各半導体微結晶00の抵抗は境界絶縁層02に比較して小さいので、電極03に電圧が印加されると各境界絶縁層02に電圧が印加される。

第3a図ないし第3c図に第2b図中の線(A)-(B)に沿う電子のポテンシャルの様子を示す。電極03に電圧が印加されていない状態では第3a図に示されるように、半導体微結晶00中の伝導電子のポテンシャルが境界絶縁層02中の電子のポテンシャルに比較して非常に低く、境界絶縁層02は半導体微結晶00中の自由電子にとって1種の障壁となっている。

電極に電圧が印加された状態でも、電圧(V<sub>app</sub>)が小さいあいには、第3b図に示すように、前記障壁の高さ、幅ともに依然として大きく、境界絶縁層02の大きな抵抗により電流は制限される。しかし、さらに大きな電圧(V'<sub>app</sub>)が印加され

たばあいは、第3c図に見られるようにポテンシャルは大きく傾斜するようになり、(A)側の半導体微結晶中の自由電子にとって障壁の幅は狭くなり、トンネリングが可能となる。このため、抵抗が小さくなり、電流が増大しても電圧は増大しない。

第2a図に示される従来のバリスタの電圧-電流特性を第4図に曲線4で示す。

第4図において(S)は小電流領域、(H)は中電流領域、(L)は大電流領域を表わす。すなわち、従来のバリスタにおいては、小電流領域では電流の増大にしたがって電圧も上昇し、中電流領域では電流が増大しても電圧はほとんど上昇せず平坦な電圧-電流特性になるという良好なバリスタ特性を示すが、大電流領域では電流の増大にともなう電圧が再び上昇する。

(発明が解決しようとする課題)

従来のバリスタでは半導体微結晶の抵抗のために、前述のとおり、第4図に示される大電流領域において、電流の増大にともなう電圧が再び上

昇するという好ましくない特性を有し、そのため、たとえば大電流サージに対してサージ抑制効果に限界があるなどという欠点を有している。

本発明は大電流領域でも電流の増大によって電圧が上昇しない高性能のバリスタをうることを目的としている。

(課題を解決するための手段)

本発明は、超電導体微結晶とそのまわりをとりまく絶縁層とからなる抵抗体を有するバリスタに関する。

(作用)

本発明のバリスタは、従来の半導体微結晶にかえて超電導体微結晶を用いているので、大電流領域においても電流の増大によって電圧が上昇しないというすぐれた特性を有する高性能のバリスタがえられる。

(実施例)

本発明に用いる超電導体微結晶としては、バリスタの製造工程を経たのち、その使用条件下で超電導性を示す微結晶であれば、とくに制限なく用

いることができる。

そのような超電導体微結晶の具体的な例としては、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ で表わされる超電導体などの超電導体の微結晶があげられるが、これに限定されるものではない。

前記超電導体微結晶は、組成、混合方法、焼成方法などによって異なった臨界温度を有しているが、使用温度の制約が少なく、たとえば希土類元素を含む銅酸化物系超電導体などの室温超電導体の微結晶が好ましい。

前記室温超電導体としては、臨界温度50℃のイットリウム(Y)、バリウム(Ba)、銅(Cu)、酸素(O)の化合物系超電導体が工業技術院電子技術総合研究所において開発されており(「日経マイクロデバイス」、1987年8月号)、また、臨界温度52℃のユーロビウム(Eu)、バリウム(Ba)、銅(Cu)、酸素(O)の化合物系超電導体が米国ロッキード・ミサイルズ・アンド・スペース社において開発されており(日本経済新聞、昭和62年9月3日付朝刊)、さらに、臨界温度65℃のイットリウム(Y)、

バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、銅(Cu)、酸素(O)の化合物系超電導体が工業技術院電子技術総合研究所において開発されており(朝日新聞、昭和62年8月18日付朝刊)、また、臨界温度35℃のイットリウム(Y)、バリウム(Ba)、スカンジウム(Sc)、ストロンチウム(Sr)、銅(Cu)、酸素(O)の化合物系超電導体がソ連・モスクワ大学低温研究所において開発されている(日本経済新聞、昭和62年6月9日付朝刊)。

前記超電導体微結晶の調製方法にもとくに制限はなく、粉末法、アルコキシド法、共沈法などの方法を用いることができる。たとえば、前記

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超電導体の微結晶は、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ をその配合比がモル比で1/4/6となるように乳鉢によって均質に混合し、酸素雰囲気中、約1000℃で3時間焼成し、要すれば、600℃、1時間以上などの条件で熱処理し、えられた焼結体を粉砕することによってえられる。

前記超電導体微結晶の粒径にもとくに制限はなく、100 $\mu\text{m}$ 程度以下であれば使用しうるが、5 $\mu\text{m}$

以下のものが好ましい。

本発明に用いる絶縁層にもとくに制限はなく、バリスタの境界絶縁層または粒界層として通常使用される絶縁層であれば用いることができ、その具体例としては、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  などからなる絶縁層があげられる。

前記超電導体微結晶とそのまわりをとりまく前記絶縁層とからなる抵抗体を有する本発明のバリスタは、たとえば、超電導体微結晶に対して絶縁層を形成する材料を重量比で 0.1~5% となるように混合し、えられた混合物をスプレードライヤーによって造粒し、プレス後、焼結して抵抗体に成形し、通常の方法などで電極を取付ることによって製造される。

本発明のバリスタを使用しうる温度、電圧、電流などの条件は、使用する超電導体微結晶の種類、バリスタの寸法などによっても異なるが、たとえば  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  で表わされる超電導体を使用したばあいには温度が 100°K 以下、一般に、電流値が 200000A 以下の条件下で使用でき、通常、1 万

時間程度の寿命を有する。

第 1 図は本発明のバリスタの微結晶の配列例を模式的に示す断面図であり、(1)は超電導体微結晶、(2)は絶縁層、(3)は電極を示す。

なお、絶縁層(2)および電極(3)は、第 2a 図における境界絶縁層(2)および電極(3)とそれぞれ実質的に同じものである。

第 1 図において、絶縁層(2)は、ジョセフソン効果を有さない、充分厚いものとなっている。このため、バリスタの抵抗値は、小電流領域では従来のバリスタと同様に絶縁層(2)の抵抗値により決定される。また中電流領域においては、ポテンシャルの変形により電子のトンネリングが生じ、従来と同様のバリスタ特性がえられる。

しかし、本発明のバリスタは前記超電導体微結晶(1)を有しているため、大電流領域においても超電導体微結晶の抵抗値がゼロであるのでバリスタにかかる電圧は上昇せずに中電流領域と同様に平坦なバリスタ特性がえられる。

さらに超電導体微結晶として、前記室温超電導

体を用いたばあいには、室温においても同様に平坦な特性がえられる。

本発明のバリスタの電圧-電流特性の一例を第 4 図に曲線(4)で示す。従来のバリスタ素子の特性は曲線(4)で表わされている。従来のバリスタでは、大電流領域において電流が増大するにつれて電圧も増大しているが、本発明のバリスタでは、大電流領域においても電流の増大にともなって電圧が上昇せず、すぐれたバリスタ特性を有していることがわかる。

#### (発明の効果)

本発明によれば、超電導体微結晶を用いて、バリスタを構成したので、大電流領域においても、平坦性の良い電気特性をもつバリスタがえられる効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明のバリスタの微結晶の配列例を模式的に示す断面図、第 2a 図は従来のバリスタの焼結粒子の配列例を模式的に示す断面図、第 2b 図は第 2a 図の部分拡大図、第 3a 図~第 3c 図は境界絶

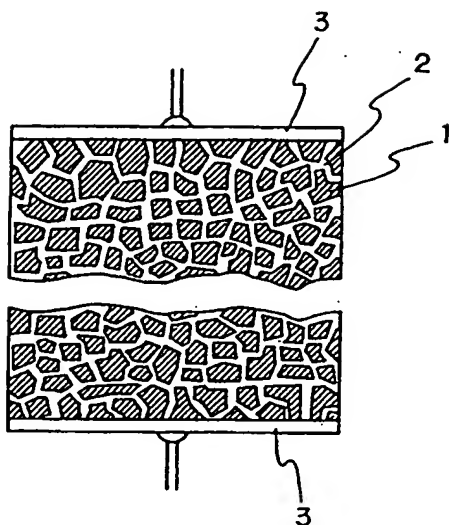
縁層近傍のポテンシャルをその印加電圧に対して示した図、第 4 図は本発明のバリスタおよび従来のバリスタの電圧-電流特性の一例を示す図である。

#### (図面の主要符号)

- (1): 超電導体微結晶
- (2): 絶縁層
- (3): 電極

代理人 大 岩 増 雄

図1



- 1: 超電導微結晶
- 2: 絶縁層
- 3: 電極

図2a

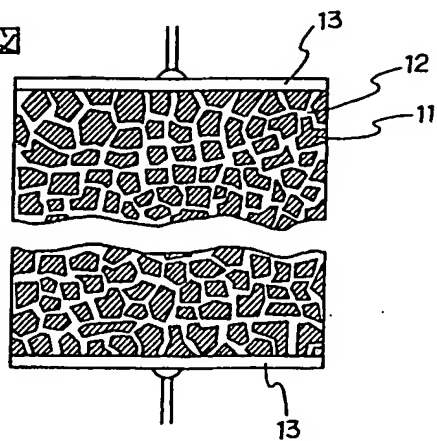


図2b

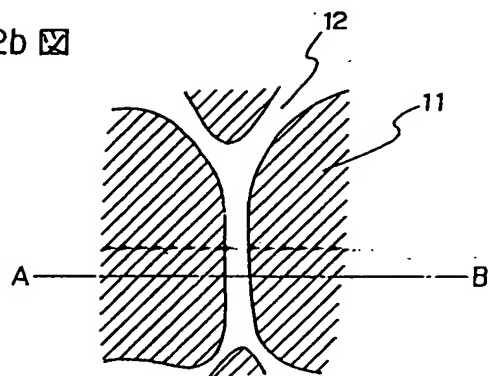


図3a



図3b

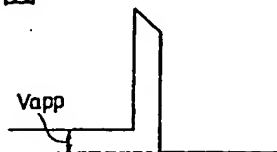


図3c

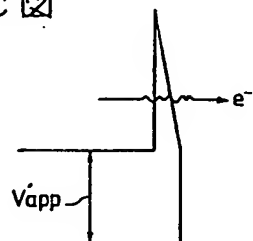


図4

